

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/03832 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 37/02,
C07C 51/25

Karl-Heinz [DE/DE]; Schmittgasse 5, D-53844 Troisdorf/Bergheim (DE). TRINKHAUS, Stefan [DE/DE]; Guldeinstr. 40 a, D-80339 München (DE). WECKER, Ulrich [DE/DE]; Hauptstr. 13 a, D-82547 Eurasburg (DE). ZEITLER, Norbert [DE/DE]; Ganghoferstrasse 21, D-80339 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05519

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juni 2000 (15.06.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(30) Angaben zur Priorität: 199 31 902.2 8. Juli 1999 (08.07.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20, D-81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBERLE, Hans-Jürgen [DE/DE]; Alfred-Kubin-Weg 44, D-81477 München (DE). HELMER, Olaf [DE/DE]; Höglwörther Strasse 351, D-81379 München (DE). STOCKSIEFEN,

(54) Title: METHOD OF PRODUCING MONOLITHIC OXIDATION CATALYSTS AND THEIR USE IN GAS PHASE OXIDATION OF CARBOHYDRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONOLITHISCHEN OXIDATIONS KATALYSATOREN UND DEREN VERWENDUNG BEI DER GASPHASENOXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing monolithic substrate catalysts and to their use in the gas phase oxidation of carbohydrates. Said catalysts are obtained by coating the catalyst substrate with a suspension that consists of a catalytically active compound and one or more surfactants of the general formula R_nY_mX. R represents the hydrophobic part of the surfactant, with n being 1, 2 or 3. Y represents the hydrophilic part of the surfactant, with m being 0, 1, 2 or 3 and X represents the hydrophilic head group of the surfactant.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mit einer Suspension die aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel R_nY_mX besteht. R steht dabei für den hydrophoben Teil des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides.

WO 01/03832 A1

**Verfahren zur Herstellung von monolithischen
Oxidationskatalysatoren und deren Verwendung bei der
Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen**

5 Die Erfahrung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monolithischen Oxidationskatalysatoren und deren Verwendung bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen.

10 Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Oxidationsprodukten wie beispielsweise Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder Aldehyde, deren katalytische wirksame Oberflächenbeschichtung im wesentlichen aus Titandioxid (TiO_2) und Divanadiumpentoxid (V_2O_5) besteht, sind seit langem bekannt. Ein typisches Anwendungsbeispiel für derartige Katalysatoren ist die Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei der Gemische aus o-Xylol und Luft oder Naphthalin und Luft oder o-Xylol, Naphthalin und Luft in einem sogenannten Röhrenreaktor über einen entsprechenden Katalysator geleitet werden. Die Ableitung der bei dieser stark exothermen Reaktion entstehenden Wärme (Kühlung, isotherme Reaktionsführung) erfolgt üblicherweise über eine Salzschmelze, mit der die Reaktionsrohre umgeben sind.

25 Die Trägerkatalysatoren bestehen dabei aus einem inerten Trägerkörper, beispielsweise in Ring- oder Kugelform, auf dem die eigentlich katalytisch aktive Masse aufgebracht ist. Die aktive Masse besteht überwiegend aus den Hauptkomponenten TiO_2 in Anatasform und V_2O_5 . Zur Verbesserung der Steuerung der Aktivität und Verbesserung der Selektivität werden dabei häufig noch aktivierende oder auch dämpfende Zusätze, beispielsweise Oxide von Elementen der Nebengruppen des Periodensystems oder Alkaliverbindungen, in geringen Mengen als Dotierstoffe (Promotoren) zu der katalytisch aktiven Masse gegeben.

Bei der Herstellung der Trägerkatalysatoren werden im allgemeinen wässrige Suspensionen oder wässrige Lösungen von

TiO₂ und V₂O₅, vielfach unter Zusatz von Promotoren und gegebenenfalls Bindemittel zur Haftungsverbesserung der Aktivkomponenten auf dem Träger, auf die Trägerkörper aufgesprührt.

5

Als Trägerkörper werden regelmäßig geformte, mechanisch stabile Körper wie Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel etc., besonders bevorzugt Ringe oder Kugeln verwendet. Die Größe der Trägerkörper wird dabei vorwiegend von der Dimension des Reaktors, vor allem vom Innendurchmesser der Reaktionsrohre bestimmt.

10 Als Trägermaterial finden beispielsweise Steatit, Duranit, Steingut, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminate, Metalle, 15 und Metallegierungen Verwendung.

Aus EP-A 744214 (US-A 5792719) ist eine Verfahrensweise zur Katalysatorherstellung bekannt, bei der TiO₂, V₂O₅, SiC und gegebenenfalls Dotierstoffe wie CsCO₃ und (NH₄)₂HPO₄ mehrere 20 Stunden in wäßriger Suspension gerührt werden, und die Suspension anschließend mit einem organischen Binder versetzt wird. Die Suspension wird auf das Trägermaterial aufgesprührt und der Trägerkatalysator getrocknet.

25 In der Technik ist es dabei üblich, daß die Reaktionsrohre jeweils mit verschiedenen Katalysatoren gefüllt sind, die eine unterschiedliche Zusammensetzung ihrer katalytisch aktiven Masse haben. Dies kann beispielsweise in zwei übereinander liegenden Schichten, einer Oberschicht und einer Unterschicht erfolgen. Mit dieser Maßnahme ist es möglich, das 30 Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem Reaktionsverlauf entsprechend anzupassen.

Während der Reaktion wird im oberen Teil des Reaktionsrohrs 35 der größte Anteil an Kohlenwasserstoff umgesetzt. Zwangsläufig treten damit dort auch die höchsten Temperaturen auf. Im unteren Teil des Rohres findet nur noch eine Art Nachreaktion statt. Dort werden restliches o-Xylol/Naphthalin und

Zwischenprodukte, beispielsweise o-Tolyaldehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Weiterhin werden aber auch Nebenprodukte wie beispielsweise Chinone weiteroxidiert.

5 Durch Alterungsprozesse verlieren alle Katalysatoren mit zunehmender Gebrauchszeit an Aktivität. Dies geschieht vorwiegend in der Hauptreaktionszone, da dort die höchste Temperaturbelastung stattfindet. Die Hauptreaktionszone wandert dabei im Laufe der Katalystorlebenszeit immer tiefer
10 in das Katalysatorbett. Dadurch wird die Länge des verbleibenden Katalysatorbetts zunehmend verkürzt und die Nachreaktion beeinträchtigt. Daraus ergibt sich, daß Zwischen- und Nebenprodukte nicht mehr vollständig umgesetzt werden können und die Produktqualität des erzeugten
15 Phthalsäureanhydids verschlechtert sich damit zunehmend. Besonders kritisch wirkt sich dabei ein Alterungsprozeß bei hohen Feedbeladungen aus. Dem Rückgang der Umsetzung und damit der Verschlechterung der Produktqualität kann zwar durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels der
20 Salzbadtemperatur entgegengewirkt werden, allerdings nur bis zu einer Temperatur von etwa 400°C. Diese Temperatursteigerung ist aber stets mit einem Ausbeuteverlust verbunden.

In DE-A 1793267 (GB-A 1274471) wird ein Verfahren zur
25 Herstellung von Phthalsäureanhydrid beschrieben, bei dem die oxidative Gesamtreaktion verfahrenstechnisch in zwei Teile unterteilt wird. Die Reaktion wird dabei so gesteuert, daß die Reaktionsbedingungen im zweiten Teil, der sogenannten Nachreaktion, deutlich aggressiver als im ersten Teil ausfallen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden,
30 daß die Nachreaktion ohne Kühlung, d.h. adiabatisch durchgeführt wird. Diese Nachreaktion kann dabei in einem separaten Reaktor mit anderen Rohrdimensionen oder gar in einem nachgeschalteten Schachtofen erfolgen.

35 DE-A 2005969 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, bei dem etwa 80 bis 99% des gesamten Feeds in der Hauptreaktion isotherm, d. h. gekühlt, umgesetzt

werden. Die Umsetzung des verbleibenden nicht umgesetzten Feeds erfolgt in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor. Zusätzlich wird bei der beschriebenen Reaktionsführung das den isothermen Reaktor verlassende Gasgemisch noch weiter abgekühlt, bevor es in den nachgeschalteten adiabatischen Reaktor eintritt. Durch diese Verfahrensvariante soll das gebildete Phthalsäureanhydrid ebenfalls weitgehend frei von Nebenprodukten und ohne Ausbeuteverlust hergestellt werden können. Auch hier wird ein Schachtofen als adiabatischer Reaktor beansprucht.

AT-A 9201926 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem Hauptreaktor mit einer nachgeschalteten adiabatischen Reaktionszone. Dabei wird ausdrücklich darauf verwiesen, daß es aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft ist, daß der adiabatische Reaktor direkt mit dem Hauptreaktor verbunden ist. Neben der Verwendung von Katalysatorgrundkörpern in Form von Ringen oder Kugeln wird auch die mögliche Verwendung eines Katalysators mit monolithischer Struktur, beispielsweise in Form einer Wabe (honeycomb) hingewiesen. In der beschriebenen Reaktionsführung läßt sich durch diese Maßnahme die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid um ca. 1 Gew.-% erhöhen. Die Bildung des Nebenproduktes Phthalid wird gleichzeitig deutlich reduziert. Die Verwendung der angesprochenen monolithischen Katalysatorform ist dabei in keinem Beispiel beschrieben. Auch auf die Herstellung eines monolithischen Katalysators und deren Probleme wird nicht eingegangen.

Aufgrund der bei Wabenkatalysatoren auftretenden laminaren Strömungsverhältnisse haben diese auch bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten nur einen sehr geringen Druckverlust. Nachteilig ist allerdings, daß wegen der formbedingt fehlenden turbulenten Strömung der Wärme- und Massentransport in den Wabenkanälen, und somit die Wärmeableitung, stark reduziert ist. Dieser Umstand macht eine Anwendung von Wabenkatalysatoren als Katalysatorträger für stark exotherme Prozesse in Verbindung mit einer Selektivoxidation nahezu

unmöglich. Wabenkatalysatoren haben sich daher technisch nur in der Abgasreinigung bzw. Abgasverbrennung durchgesetzt, wo die gesamten organischen Bestandteile in einer Totaloxidation zu CO₂ umgesetzt werden.

5

Die Beschichtung von monolithischem Trägermaterial mit einer katalytisch aktiven Masse aus den Hauptbestandteilen TiO₂, V₂O₅ und gegebenenfalls Dotierstoffen nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise einem Tauchverfahren, erweist sich 10 als nicht praktikabel. Dies liegt darin begründet, daß Beschichtungssuspensionen auf der Basis von kommerziell verfügbarem TiO₂ bereits bei Feststoffkonzentrationen von 30 - 35 Gew.-% eine sehr hohe Viskosität besitzen, und somit das Be- 15 schichten der Kanäle eines monolithischen Trägermaterials ohne diese zu verstopfen nahezu unmöglich macht.

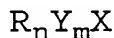
Um monolithische Katalysatorträger mit der notwendigen Menge an katalytisch aktiver Masse, beispielsweise 50 - 150 g aktive Masse pro Liter Katalysator zu beschichten, müßte der

20 Beschichtungsprozeß mit einer derart niedrigkonzentrierten "aktive Masse"-Suspension durchgeführt werden, daß die notwendige Schichtdicke erst nach mehrmaligem Wiederholen des Beschichtungsprozesses ausreichend wäre. Dadurch erhöht sich aber gleichzeitig wiederum das Problem der Verstopfung der 25 Kanäle im Katalysatorträger aufgrund der mehrmaligen Beschichtung. Darüber hinaus ist dies mit einem deutlich größeren Arbeitsaufwand und damit mit höheren Kosten verbunden und somit unwirtschaftlich.

30 Es bestand daher die Aufgabe, ein einfaches und möglichst einstufiges Verfahren zur Herstellung monolithischer Katalysatoren auf Basis von TiO₂/Metalloxiden bereitzustellen.

35 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Viskosität von hochkonzentrierten TiO₂-Beschichtungssuspensionen mit einem hohem Feststoffgehalt durch den Zusatz von Tensiden um ein vielfaches verringert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monolithischen Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

Die Verringerung der Viskosität von hochkonzentrierten TiO_2 -Beschichtungssuspensionen mit einem Feststoffgehalt größer 30 Gew.-% kann durch den Zusatz von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Tensiden der allgemeinen Formel $R_n Y_m X$ um ein Vielfaches verringert werden.

In dieser allgemeinen Formel steht R für einen oder mehrere hydrophobe Teile, beispielsweise Alkyl-, Aryl- und Alkylaryl-Gruppen eines Tensides, wobei n gleich 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 bis 2 beträgt. Y steht dabei für den hydrophilen Teil eines Tensides, wobei m gleich 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 bis 2 beträgt. X steht für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides.

Bevorzugt sind Tenside mit Kopfgruppen X aus der Gruppe enthaltend Phosphate, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate und Carboxylate, Dicarboxylate (Malonsäure-Derivate, Bernsteinsäure-, Adipinsäurederivate, Maleinsäurederivate, Phthalsäurederivate) bzw. Polycarboxylate, beispielsweise mit Tensidresten (R, Y) substituierte Polyacrylate, Polymethacrylate oder Polymaleinsäure-Derivate.

Bei diesen Kopfgruppen X kann ein Teil der Säurereste teilweise in der sogenannten H-Form als freie Säuregruppe, in

Form eines Ammoniumsalzes oder als Metallsalz vorliegen.
Besonders bevorzugt sind freie Säuregruppen, Ammoniumsalze und Erdalkalisalze.

5 Die Bindung der hydrophilen Gruppe Y kann direkt oder über einen Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgen. Bevorzugte Zentralatome sind Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel.

10 Vorzugsweise werden die hydrophoben Gruppen R über eine hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden.

Bevorzugte Ausführungsform des hydrophoben Teils R sind Alkylreste mit längerkettigen Kohlenstoffbausteinen mit 5 bis 15 C-Atomen, vorzugweise 10 bis 20 C-Atomen. Dabei kann es sich bei den Alkylresten um gesättigte oder ungesättigte oder auch verzweigte Kohlenstoffketten handeln. Die Alkylreste können direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sein.

20 Der hydrophile Rest Y besteht im allgemeinen aus polymeren Alkoxyeinheiten, bevorzugt Propoxy-, Ethoxy- oder Methoxy-Einheiten, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten, bevorzugt zwischen 5 und 20 Monomereinheiten 25 liegen kann.

Die erfindungsgemäße Beschichtungssuspension kann beispielsweise Tenside mit der allgemeinen Formel R_nY_mX aus der Gruppe enthaltend Calciumalkylarylsulfonate, 30 Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherphosphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat, Polyethoxytridecyletherphosphat, Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester, ethoxylierte phosphatierte Alkohole, 35 Alkylpolyoxyethylenetherphosphat, Ammoniumnonylphenylethersulfat beinhalten.

Die Tenside können dabei ohne weiteren Tensidzusatz oder mit anderen Tensiden, beispielsweise Alkylphenolethoxylat eingesetzt werden.

- 5 Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Tenside zu der Beschichtungssuspension lassen sich niedrigviskose Beschichtungssuspensionen mit hohen Feststoffgehalten an TiO₂ und/oder V₂O₅ herstellen und zum Beschichten von monolithischem Trägermaterial, beispielsweise Waben und Träger mit offenen 10 oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwenden. Die Beschichtungssuspensionen können darüberhinaus aber auch andere Zusatzstoffe, beispielsweise SiC enthalten. Die Feststoffgehalte an katalytisch aktiver Masse in derartigen Suspensionen können dabei auf Werte bis zu 50 Gew.-% und 15 darüber eingestellt werden. Mit derartigen hochkonzentrierten Suspensionen lassen sich monolithische und besonders wabenförmige Katalysatorträger ohne Probleme mit einem Auftrag von 50 bis 150 g aktive Masse pro Liter Wabenkatalysator in einem Beschichtungsschritt realisieren.
- 20 Suspensionen mit einem Feststoffgehalt an TiO₂ von größer > 35 Gew.-% weisen aufgrund der hohen Viskosität ein stark reduziertes Fließverhalten auf und können dadurch nicht mehr durch enge Kanäle fließen. Auch der Übergang zu größeren 25 Teilchengrößen bringt keinen Erfolg. Durch den Zusatz von einem oder mehreren der beanspruchten Tenside wird das Fließverhalten dabei deutlich verbessert.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können 30 einheitliche TiO₂-Sorten oder auch Gemische aus verschiedenen TiO₂-Sorten verwendet werden, die jeweils wiederum mit Metalloxiden dotiert bzw. beschichtet sein können. Vorzugsweise enthält die aktive Masse als zusätzliche Komponente V₂O₅.
- 35 Die Beschichtung von Waben mit Beschichtungssuspensionen ohne Zusatz von Tensiden kann nur mit Suspensionen mit einen relativ geringen Feststoffgehalt von etwa 30 Gew.-% problemlos durchgeführt werden. Die dabei erzielbaren Auftragsmengen an

aktiver Masse liegen jedoch nur bei etwa 20 g/l Katalysator. Wird der Feststoffgehalt dabei nur geringfügig erhöht, nimmt die Viskosität der Suspension so stark zu, daß die Suspension nicht mehr aus den Wabenkanälen herausfließen kann und es 5 damit zum Verstopfen der Kanäle kommt.

- Durch die Verwendung der anspruchsgemäßen Tenside kann die Beschichtung der Waben ohne Probleme selbst mit Suspensionen mit mehr als 50 Gew.-% an aktiver Masse erfolgen.
- 10 Auftragsmengen von über 100 g Feststoff/l Wabenkatalysator lassen sich bei Verwendung der beanspruchten Tenside ohne Probleme in einem Beschichtungsvorgang realisieren.

Als Trägermaterialien zur erfindungsgemäßen Beschichtung eignen 15 sich beispielsweise Materialien wie Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate oder Mischungen aus diesen Stoffen und Metalle bzw. Metalllegierungen. Die Trägerkörper können auch geschlossene oder offene Kreuzkanalstrukturen aufweisen. Mit der 20 erfindungsgemäßen Suspensionen können Waben mit einer hohen bis sehr hohen Zelldichte ohne die Gefahr der Verstopfung der Kanäle beschichtet werden.

Bevorzugt sind dabei Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch), 25 besonders bevorzugt 100 bis 200 csi.

Für die Selektivoxidation von o-Xylol/Luftmischungen mit 30 geringen o-Xylolgehalten zu PSA sind monolithische Katalysatoren sehr gut geeignet. Die monolithischen Katalysatoren neigen dabei in keinem Fall zum Durchgehen der Reaktion. Überraschenderweise sind die monolithischen Katalysatoren dem konventionellen Ringkatalysator (bei gleicher Zusammensetzung der aktiven Masse) überlegen.

35 Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren, die einen Gehalt an aktiver Masse von 40 bis 200 g pro Liter Katalysator besitzen. Bei vergleichbarer

Temperatur erzielen diese höhere Umsätze, bessere PSA-Selektivitäten und geringere Mengen an Nebenprodukten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Wabenkatalysatoren eignen sich bevorzugt als Katalysatoren für eine Nachreaktion eines PSA-Prozessgases enthaltend ein oder mehrere der Edukte o-Xylol und Naphthalin und/oder Zwischenprodukte wie Tolyaldehyd, Phthalid, Naphthochinon etc. Vorteilhaft wird dabei bei niedrigeren Gaseintrittstemperaturen, bezogen auf

die Temperatur des Hauptreaktors, gearbeitet. Dabei läßt sich ein Großteil der Unteroxidationsprodukte aus dem Reaktionsgas entfernen bzw. weiter zu PSA umsetzen. Dies erfolgt überraschenderweise auch bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten von $20.000 - 30.000 \text{ h}^{-1}$. Selbst bei relativ hohen Gehalten an Unteroxidationsprodukten in Verbindung mit einer hohen Konzentration an PSA zeigt sich bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kein "Durchgehen" (Runaway) der Reaktion.

Die erfindungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren eignen sich besonders zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem adiabatischen Reaktor (Nachreaktor) in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor (Hauptreaktor, beispielsweise gefüllt mit Schüttkatalysator).

Vorzugsweise kann der adiabatische Reaktor dabei auch mit einer vorgesetzten Gaskühlung betrieben werden. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die vorgesetzte Gaskühlung und die adiabatische Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt.

In der Technik üblich ist, daß vor der Produktisolierung das Reaktionsgas in einem Gaskühler abgekühlt wird. Die vorgesetzte Gaskühlung, die adiabatische Reaktion im monolithischen Katalysatorbett und eine weitere Abkühlung kann dabei innerhalb oder außerhalb des Reaktors, bzw. eines gemeinsamen Apparats erfolgen.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Die folgenden Beispiele zeigen den Einfluß von Tensiden aus der Gruppe der Phosphorsäureester auf die Viskosität von Trägeroxidsuspensionen. Das Fließverhalten der hergestellten Suspensionen wurde in Anlehnung an DIN 53211 mit einem Auslaufbecher bestimmt. Geprüft wurden zwei Sorten von TiO₂, die sich nur in der Teilchengröße voneinander unterschieden. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 0,1 bzw. 0,4 µm. Dieses Meßverfahren wurde gewählt, da damit ein "Herauslaufen" einer Suspension aus den Wabenkanälen entsprechend simuliert werden konnte. Als Auslaufdüse diente eine Düse mit 2 mm Durchmesser entsprechend einer Anströmfläche von 3,14 mm². Zum Vergleich dazu besitzt eine 200 csi-Wabe einen Kanalquerschnitt von 2,3 mm² und eine 100 csi-Wabe einen Kanalquerschnitt von 4,66 mm². War die Suspension in ihrer Viskosität zu hoch, d.h. die Suspension konnte unter diesen Bedingungen nicht durch die Düse laufen, so wurde der Versuch mit einer Düsenöffnung von 4 mm Durchmesser wiederholt. War auch bei den geänderten Bedingungen kein Auslaufen der Suspension meßbar, wurde der Versuch als "nicht meßbar" gewertet.

20

Vergleichsbeispiel 1 (30 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid) :

Aus einer Mischung von 30 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm und 70 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,4 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 2 (33 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid) :

30 Aus einer Mischung von 33 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm und 67 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm konnte kein Auslauf beobachtet werden. Bei einem Düsendurchmesser von 4 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 6,2 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 3 (22 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid) :

Aus einer Mischung von 22 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm und 78 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,7 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 4 (25 Gew.-%ige Suspension ohne Tensid) :

Aus einer Mischung von 25 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm und 75 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm konnte kein Auslauf beobachtet werden. Bei einem Düsendurchmesser von 4 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 8,3 ml/sec.

Beispiel 5 (45 Gew.-%ige Suspension) :

Aus einer Mischung von 45 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm, 55 g Wasser und 3,5 g Alkyl (C₈-C₁₀)polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 0,9 ml/sec.

Beispiel 6 (45 Gew.-%ige Suspension) :

Aus einer Mischung von 45 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 55 g Wasser und 3,0 g Alkyl (C₈-C₁₀)polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 2,0 ml/sec.

Beispiel 7 (45 Gew.-%ige Suspension) :

Aus einer Mischung von 45 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 55 g Wasser und 5,0 g

Polyethoxydinonylphenyletherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit
5 1,2 ml/sec.

Beispiel 8 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 55 g Wasser und 2,0 g eines
10 Gemisches aus Alkylphenolethoxylat/Alkylarylsulfonat-Calcium wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,3 ml/sec.

15

Beispiel 9 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm, 55 g Wasser und 5,0 g Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz wurde eine Suspension
20 hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 0,5 ml/sec.

25

Beispiel 10 (45 Gew.-%ige Suspension):

Aus einer Mischung von 45 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 55 g Wasser und 2,5 g Ammoniumnonylphenylethersulfat wurde eine Suspension
30 hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,8 ml/sec.

Vergleichsbeispiel 11:

Aus einer Mischung von 38 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 9,5 g V₂O₅, und 46,8 g Wasser
35 wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher

gemessen. Die Auslaufgeschwindigkeit konnte weder mit einer 2 mm noch 4 mm Düsenöffnung gemessen werden, da in beiden Fällen die Suspension in ihrer Viskosität zu hoch war.

5 **Beispiel 12:**

Aus einer Mischung von 38 g TiO₂ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 9,5 g V₂O₅, 46,8 g Wasser und 3 g Alkyl (C₈-C₁₀)polyoxyethylenetherphosphat wurde eine Suspension hergestellt und diese 2 Stunden gerührt. Das 10 Fließverhalten wurde anschließend im Auslaufbecher gemessen. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm betrug die Auslaufgeschwindigkeit 1,3 ml/sec.

Die folgenden Beispiele 13 bis 17 zeigen die Herstellung der 15 Katalysatoren durch Beschichtungsversuche auf entsprechende monolithische Trägerkörper.

Vergleichsbeispiel 13 (ohne Zugabe von Tensid):

354 g TiO₂ (BET ca. 30m²/g) mit einem mittleren Teilchen- 20 durchmesser von 0,1 µm, 118 g TiO₂ (BET < 10m²/g) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 120 g V₂O₅ und 8,24 g (NH₄)₂HPO₄ wurden in 1400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension 25 betrug 29,6 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyllaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. In diese Beschichtungssuspension wurde eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen 7,5 cm * 7,5cm * 15 cm getaucht und nach etwa 30 1 Minute Verweilzeit aus dem Tauchbad entnommen. Die sich in den Kanälen befindlichen Reste der Suspension wurden mit einem Luftgebläse (bei maximal 130 °C) ausgeblasen. Die vollständige Trocknung des beschichteten Wabekörpers erfolgte 12 h in einen Trockenschrank bei 130 °C. Die Auftragsmenge an aktiver 35 Masse betrug 20 g/l Katalysator. Der Wabekörper war gerade noch beschichtbar.

Vergleichsbeispiel 14 (ohne Zugabe von Tensid) :

Zur Herstellung eines Katalysators mit höherer Auftragsmenge an aktiver Masse wurden 354 g TiO₂ (BET ca. 30m²/g) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm, 118 g TiO₂ (BET < 10m²/g) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 120 g V₂O₅ und 8,24 g (NH₄)₂HPO₄ in 1220 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension betrug 32,7 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyllaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen 7,5 cm * 7,5 cm * 15 cm beschichtet. Die Suspension war bei diesem Beispiel bereits so hochviskos, daß die Kanäle auch nicht unter Zuhilfenahme des Gebläses vollständig von überschüssiger Suspension befreit werden konnten. Ca. 10 % der Kanäle blieben verstopft. Die beschichtete Wabe war als Katalysator nicht brauchbar.

Vergleichsbeispiel 15 (Beschichtung von Ringen) :

Zur Herstellung des ringförmigen Vergleichskatalysators wurden 73,7 g TiO₂ (BET ca. 30m²/g) mit einem mittleren Teilchen-durchmesser von 0,1 µm, 24,6 g TiO₂ (BET < 10m²/g) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 25 g V₂O₅ und 1,7 g (NH₄)₂HPO₄ in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Danach wurden 6,2 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyllaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurden 1225 g Steatitringe (7x7x4 mm) unter Verdampfung des Wasser auf das Trägermaterial vollständig aufgebracht. Die Schichtdicke an aktiver Masse betrug etwa 60 µm.

Beispiel 16 (erfindungsgemäßer Katalysator 1):

602 g TiO₂ (BET ca. 30m²/g) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von 0,1 µm, 200 g TiO₂ (BET < 10m²/g) mit einem
5 mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 204 g V₂O₅ und 70 g
Alkyl (C₈-C₁₀)polyoxyethylenetherphosphat wurden in 980 ml
entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um
eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der
erhaltenen Suspension betrug 51 Gew.-%. Danach wurden 60 g an
10 organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und
Vinyllaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion
zugegeben. Mit dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu
Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus
Cordierit mit einer Zelldichte von 200 cpsi und den
15 Abmessungen 7,5 cm * 7,5 cm * 15 cm beschichtet. Durch die
viskositätserniedrigende Wirkung des Tensides lief die nicht
an der Wand haftende Suspension problemlos und vollständig aus
den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der
verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen
20 Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 115 g/l Katalysator
aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver
Masse verstopft. Die Schichtdicke an aktiver Masse betrug etwa
60 µm.

25 Beispiel 17 (erfindungsgemäßer Katalysator 2):

602 g TiO₂ (BET ca. 30m²/g) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von 0,1 µm, 220 g V₂O₅ und 120 g Dodecylbenzol-
sulfonat-Calciumsalz wurden in 885 ml entionisiertem Wasser
suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene
30 Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen
Suspension betrug 50 Gew.-%. Danach wurden 60 g an organischem
Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyllaurat, in
Form einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion zugegeben. Mit
dieser Beschichtungssuspension wurde analog zu Beispiel 15
35 eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit
einer Zelldichte von 200 cpsi und den Abmessungen 7,5 cm * 7,5
cm * 15 cm beschichtet. Durch die viskositätserniedrigende
Wirkung des Tensides lief die nicht an der Wand haftende

Suspension problemlos und vollständig aus den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der verwendeten Suspension konnte in einem einmaligen Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 108 g/l Katalysator aufgebracht werden. Es 5 wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver Masse verstopft.

Beispiel 18 (erfindungsgemäßer Katalysator 3):

Zur Herstellung eines Katalysator auf Basis eines TiO₂ mit einem größerem mittlerem Teilchendurchmesser wurden 785 g TiO₂, 10 (BET ca. 30m²/g) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm, 196 g V₂O₅ und 46 g Alkyl(C₈-C₁₀)polyoxyethylen-etherphosphat in 910 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Suspension betrug 52 Gew.- 15 %. Danach wurden 60 g an organischem Binder, ein Copolymeres aus Vinylacetat und Vinyllaurat, in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion zugegeben. Mit dieser Beschichtungs- suspension wurde analog zu Beispiel 15 eine monolithische keramische Trägerwabe aus Cordierit mit einer Zelldichte von 20 200 cpsi und den Abmessungen 7,5 cm * 7,5 cm * 15 cm beschichtet. Durch die viskositätserniedrigende Wirkung des Tensides lief die nicht an der Wand haftende Suspension problemlos und vollständig aus den Kanälen ab. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes der verwendeten Suspension konnte in 25 einem einmaligen Beschichtungsvorgang eine aktive Masse von 97 g/l Katalysator aufgebracht werden. Es wurde kein Kanal der Wabe mit aktiver Masse verstopft.

Beispiel 19 (Oxidation von o-Xylol/Luftgemischen mit niedriger 30 o-Xylol-Konzentration):

Zur Überprüfung der katalytischen Eigenschaft wurden die Katalysatoren am Beispiel der o-Xyloloxidation auf ihre Eignung hin getestet und mit einem konventionellen Katalysator, hergestellt nach dem Stand der Technik (ringförmige 35 Katalysatoren), verglichen. Die verwendete Testapparatur bestand aus einem adiabatisch geführten d. h. ungekühlten, isolierten Reaktor. Der Reaktor war dabei so gestaltet, daß er mit Katalysatorringen, wie auch mit einem erfindungsgemäßen

Wabenkatalysator beladen werden konnte. Dem Reaktor vorgeschaltet war ein Luftvorwärmer, mit dem das o-Xylol/-Luftgemisch auf 300 - 360 °C aufgeheizt werden konnte. Die Katalysatoranströmfläche betrug 19,6 cm², die Katalysatorfüllhöhe 10,2 cm. Die Versuche wurden bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ durchgeführt. Die Konzentration an o-Xylol im Gasgemisch betrug am Reaktoreingang zwischen 500 und 600 mg/Nm³. Die Messung der o-Xylol-Konzentration erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie sowie eines "on-line" geschalteten FID-Detektors. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgas wurde in Aceton aufgefangen und die Bestandteile mittels Gaschromatographie quantitativ bestimmt. Der Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Reaktorausgangsgas wurde über Infrarotmessung direkt erfaßt.

15

Mit der oben beschriebenen Apparatur wurden die Katalysatoren aus dem Vergleichsbeispiel 13 und aus Beispiel 16, sowie ein ringförmiger Katalysator (Beispiel 15) als weiteren Vergleich getestet. Die Zusammensetzung der aktiven Massen aller drei Katalysatoren war dabei konstant.

20

Die Testergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Katalysatortests mit niedrig konzentrierten o-Xylol/Luftgemischen

5

	Vergleichskatalysator auf Ringen (Beispiel 15)	Wabenkatalysator mit 20 g aktiver Masse/l Katalysator (Beispiel 13)	Erfindungsgemäßer Wabenkatalysator, mit 112 g aktiver Masse/l Katalysator (Beispiel 16)
Temperatur Gaseintritt	340 °C	340 °C	340 °C
o-Xylol Umsatz / mol-%	56	82	95
PSA-selektivität / mol-%	41	62	67
o-Tolyaldehyd / mg/Nm ³	22	42	12
Phthalid / mg/Nm ³	20	36	14

Beispiel 20 (Eignung der erfundungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren am Beispiel der Nachreaktion von PSA-Prozeßgas aus der o-Xyloloxidation in einem Postreaktor): Die verwendete Testapparatur (Postreaktor) bestand aus einem adiabatischen geführten (gut isolierten) Reaktionsrohr, in dem der erfundungsgemäße monolithische Katalysator aus Beispiel 18 eingebaut war. Der Postreaktor war einem üblichen PSA-Pilotreaktor (Hauptreaktor) nachgeschaltet. Die Gasleitung zwischen Hauptreaktor und Postreaktor konnte thermostatisiert werden, so daß variable Gaseintrittstemperaturen in dem Postreaktor möglich waren. Vor Eintritt und am Austritt des

- Postreaktors waren Gasprobenahmestellen installiert. Des weiteren konnte das Reaktionsgas wahlweise nach Austritt aus dem Hauptreaktor oder nach dem Austritt aus dem Postreaktor in einem Kondensator (Desublimator) abgekühlt und das gebildete PSA abgeschieden bzw. isoliert werden. Der PSA-Hauptreaktor war 5 3,3 m lang und hatte einen Rohrdurchmesser von 25 mm. Der Reaktor wurde mit einem umgewälzten Salzbad (eutektische Schmelze, aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit) temperiert. Die eingespeiste Luftmenge betrug stets 4 Nm³/h. Der PSA-10 Hauptreaktor war mit einem handelsüblichen PSA-Katalysator bestückt, die Katalysatorfüllhöhe betrug 2,8 m. Die Salzbadtemperaturen wurden dabei so gewählt, daß in dem den Reaktor verlassenden Gasgemisch noch vergleichsweise hohe Gehalte an nicht umgesetzten o-Xylol und Unteroxidations-15 produkten wie Phthalid und Toluylaldehyd vorhanden waren. Die Beladung an o-Xylol vor Reaktor betrug während der Versuche konstant 70 g/Nm³ Gas. Das Luft/o-Xylol-Gemisch wurde vor Eintritt in den Hauptreaktor auf 180 °C vorgewärmt.
- 20 Das den Hauptreaktor verlassende Reaktionsgas wurde mittels Thermostatisierung auf die gewünschte Temperatur gebracht und durch den mit monolithischen Katalysator beladenen Postreaktor geleitet. Die Menge an monolithischem Katalysator war dabei so gewählt, daß eine Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ resultierte. Das den Postreaktor verlassende Reaktionsgas wurde anschließend durch einen Desublimator geleitet, um die Reaktionsprodukte PSA, Phthalid etc. abzuscheiden.
- 25 Um die Effizienz des Postreaktors bezüglich dem Abbau bzw. Weiteroxidation der Nebenprodukte beurteilen zu können, wurde ein Teil des PSA-Reaktionsgases vor als auch nach dem Postreaktor mittels Gaswäsche in Aceton mit anschließender gas-chromatographischer Bestimmung auf o-Xylol, Phthalid und Tolylaldehyd untersucht. Die Gehalte an CO und CO₂, im Reaktionsgas vor und nach dem Postreaktor erfolgten 30 IR-spektroskopisch. Die Bestimmung der PSA-Ausbeute wurde, wie

bereits erwähnt, mittels Abscheidung in einem Desublimator bestimmt sowie über eine Massenbilanzierung berechnet.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 2
5 dargestellt.

Tab. 2: Ergebnisse der Oxidationsversuche mit PSA-Reaktionsgas

	Gehalte* vor/ohne Postreaktor	Gehalte* in Gew.-% nach Postreaktor mit Katalysator aus Bsp. 18 bei verschiedenen Gaseintrittstemperaturen			
		360° C	340° C	320° C	300° C
Phthalid	0,48 Gew.-%	0,005	0,014	0,041	0,101
o-Xylool	0,25 Gew.-%	0	0,004	0,022	0,081
p-Benzochinon	0,04 Gew.-%	0,012	0,015	0,019	0,022
o-Tolylaldehyd	0,21 Gew.-%	0	0,004	0,011	0,026
PSA-Ausbeute	111,0 Gew.-%	111,3	111,5	111,8	112,2

10 * Bezogen auf Gesamtsumme an organischen Bestandteilen im Reaktionsgas.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatoren in einem
15 nachgeschalteten adiabatischen Reaktor (Postreaktor) im PSA- Prozeß ein Großteil der Unteroxidationsprodukte aus dem Reaktionsgas entfernt und weiter zu PSA oxidiert werden können. Überraschenderweise erfolgt dies auch bei relativ hohen Raumgeschwindigkeiten. Vorteilhaft wird dabei bezüglich der Ausbeute bei niedrigen Gaseintrittstemperaturen gearbeitet. Das Optimum der Reaktionsführung ergibt sich aus der Abwägung von Gehalt an Ausbeute zu Nebenprodukten.

Beispiel 21: (Eignung der erfindungsgemäß hergestellten monolithischen Katalysatoren am Beispiel der Nachreaktion von PSA-Prozeßgas aus der Naphthalinoxidation in einem

5 Postreaktor):

Der Versuch wurde analog Beispiel 20 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß der Hauptreaktor Hauptreaktor mit einem handelsüblichen für die Naphthalinoxidation geeignetem PSA-Katalysator bestückt war und mit einem Naphthalin/Luft-Gemisch beschickt

10 wurde. Im Postreaktor wurde der erfindungsgemäße monolithische Katalysator aus Beispiel 18 eingebaut. Die Salzbadtemperatur im Hauptreaktor wurde auch in diesem Beispiel so gewählt, daß in dem den Reaktor verlassenden Gasgemisch noch vergleichsweise hohe Gehalte an nicht umgesetzten Naphthalin und das

15 Nebenprodukt Naphthochinon vorhanden waren. Die Beladung des Hauptreaktors an Naphthalin betrug während des Versuchs konstant 70 g/Nm³ bei 4 Nm³ Gas/h.

20 Die Ergebnisse des Versuches sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3: Ergebnisse der Oxidationsversuche mit PSA-Reaktionsgas aus der Naphthalinoxidation.

	Gehalte* vor/ohne Postreaktor	Gehalte* nach Postreaktor mit Katalysator aus Bsp. 18 bei einer Gaseintrittstemperatur von 350 °C
Naphthalin	0,12 Gew.-%	0,02 Gew.-%
Naphthochinon	0,54 Gew.-%	0,06 Gew.-%
PSA-Ausbeute	99,7 Gew.-%	100,3 Gew.-%

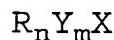
* Bezogen auf Gesamtsumme an organischen Bestandteilen im Reaktionsgas.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß durch den Einsatz der erfundungsgemäßen monolithischen Katalysatoren in einem nachgeschalteten adiabatischen Reaktor (Postreaktor) im PSA-Prozeß mit Naphthalin als Feed ein Großteil des restlichen
5 Naphthalins und des Nebenproduktes Naphthochinon aus dem Reaktionsgas entfernt und weiter zu PSA oxidiert werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von monolithischen
5 Trägerkatalysatoren für die Gasphasenoxidation durch
Beschichtung des Katalysatorträgers mittels einer
Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus
katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden
der allgemeinen Formel

10



besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des
Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen
Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die
15 hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Gehalt an Tensid zwischen 1 und 10 Gew.-% liegt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Tenside als Kopfgruppe X funktionelle Gruppen aus der
Gruppe umfassend Carboxylate, Polycarboxylate, Phosphate,
Phosphonate, Sulfate und Sulfonate enthalten.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
funktionellen Gruppen der Kopfgruppe X ganz oder teilweise
als freie Säuregruppe, Ammoniumsalze oder Erdalkalisalze
vorliegen.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
die Bindung der hydrophilen Gruppe Y direkt oder über einen
Sauerstoff an das Zentralatom der Kopfgruppe X erfolgt.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
die hydrophoben Gruppen R der verwendeten Tenside über eine
hydrophile Gruppe Y an die Kopfgruppe gebunden sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside als hydrophoben Teil R gesättigte, ungesättigte oder verzweigte Alkylreste mit

5 Kohlenstoffbausteinen zwischen 5 und 30 C-Atomen besitzen, die direkt oder über Arylgruppen an den hydrophilen Teil Y oder die Kopfgruppe X, gebunden sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Tenside hydrophile Reste Y aus polymeren 10 Alkoxyeinheiten besitzen, wobei der Polymerisierungsgrad zwischen 1 und 50 Monomereinheiten liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß 15 ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe enthaltend

Calciumalkylarylsulfonate, Alkylphenolethoxylat, Ammoniumalkylarylsulfonate, Dodecylbenzolsulfonat-Calciumsalz, Polyethoxydinonylphenyletherposphat, Polyoxoethylenlauryletherphosphat,

20 Polyethoxytridecyletherphosphat,

Calciumdodecylbenzolsulfonat, Tridecylphosphatester,

ethoxylierte phosphatierte Alkohole,

Alkylpolyoxoethylenetherphosphat,

Ammoniumnonylphenylethersulfat verwendet werden.

25

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse aus einer oder mehreren TiO_2 -Sorten hergestellt wird.

30

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse als zusätzliche Komponente V_2O_5 enthält.

35 12. Verfahren nach Anspruch 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse Promotoren enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträger ein oder mehrere Materialien aus

der Gruppe umfassend Cordierit, Silicate, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Aluminate, Metalle oder Metallegierungen verwendet werden.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben oder Träger mit offenen und/oder geschlossenen Kreuzkanalstrukturen verwendet werden.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorträgerkörper Waben mit einer Zelldichte, d.h. einer Anzahl der Kanäle von 100 bis 400 csi (cells per square inch) verwendet werden.
- 15 16. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol.
- 20 17. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin.
- 30 18. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 in einem adiabatischen Reaktor in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol/Naphthalingemischen
- 35 19. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 18 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

20. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 19 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten Gaskühlung, wobei Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in
5 Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

21. Verwendung von monolithischen Trägerkatalysatoren nach Anspruch 16 bis 20 in einem adiabatischen Reaktor mit einer vorgeschalteten und einer nachgeschalteten Gaskühlung, wobei
10 Gaskühlung und Reaktion in einem gemeinsamen Apparat durchgeführt werden, in Kombination mit einem isotherm geführten Reaktor.

22. Katalysator erhältlich durch Beschichtung des
15 Katalysatorträgers mittels einer Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus katalytisch aktiver Masse und einem oder mehreren Tensiden der allgemeinen Formel



20 besteht, wobei R für den (die) hydrophoben Teil(e) des Tensides mit n gleich 1, 2 oder 3; Y für den hydrophilen Teil des Tensides mit m gleich 0, 1, 2 oder 3 und X für die hydrophile Kopfgruppe des Tensides steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: ai Application No
PCT/EP 00/05519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J37/02 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22 December 1999 (1999-12-22) claims 1,4 page 5, line 1 - line 10 ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1 December 1986 (1986-12-01) abstract ---	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6 July 1994 (1994-07-06) ---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 October 2000

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2 April 1987 (1987-04-02) abstract</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: Application No:

PCT/EP 00/05519

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0965384	A 22-12-1999	DE 19827385 A		23-12-1999
		JP 2000042423 A		15-02-2000
JP 61271034	A 01-12-1986	JP 1792956 C		14-10-1993
		JP 5002372 B		12-01-1993
EP 0605142	A 06-07-1994	JP 6205992 A		26-07-1994
		US 5418204 A		23-05-1995
JP 62071540	A 02-04-1987	JP 1869563 C		06-09-1994
		JP 5082256 B		18-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern als Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J37/02 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) Ansprüche 1,4 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 10 ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1. Dezember 1986 (1986-12-01) Zusammenfassung ---	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6. Juli 1994 (1994-07-06) ---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. Oktober 2000

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInterne Aktenzeichen
PCT/EP 00/05519**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 1987-132018 XP002151363 & JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO), 2. April 1987 (1987-04-02) Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat'les Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0965384 A	22-12-1999	DE 19827385 A		23-12-1999
		JP 2000042423 A		15-02-2000
JP 61271034 A	01-12-1986	JP 1792956 C		14-10-1993
		JP 5002372 B		12-01-1993
EP 0605142 A	06-07-1994	JP 6205992 A		26-07-1994
		US 5418204 A		23-05-1995
JP 62071540 A	02-04-1987	JP 1869563 C		06-09-1994
		JP 5082256 B		18-11-1993